

(6)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-324815

(43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/095  
G03F 7/00  
G03F 7/004  
G03F 7/027  
G03F 7/032  
G03F 7/11

(21)Application number : 2000-145273

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 17.05.2000

(72)Inventor : FUJIMOTO TAKASHI  
SEKI NORIHISA  
TAKAGI TOSHIYA  
OTA KATSUYUKI

## (54) MULTILAYER PHOTSENSITIVE MATERIAL FOR PRODUCING FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer photosensitive material having satisfactory oxygen intercepting performance and giving a photosensitive printing plate for flexographic printing free of rounding at the upper part, excellent in image quality and having good printing resistance after a direct plate making process.

SOLUTION: The multilayer photosensitive material for producing a flexographic printing plate is obtained by successively stacking (A) a base layer, (B) a photosensitive layer containing an elastomeric binder, at least one monomer and a non-IR sensitive polymerization initiator, (C) a barrier layer containing at least one selected from polyvinylpyrrolidones and alkali-soluble cellulose derivatives, removable in development and substantially transparent to non-IR and (D) a mask forming layer containing a film forming binder, an IR absorbent and a non-IR shielding material and removable by irradiation with IR laser light.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-324815

(P2001-324815A)

(43)公開日 平成13年11月22日(2001. 11. 22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード*(参考)
G 0 3 F 7/095		G 0 3 F 7/095	2 H 0 2 5
7/00	5 0 2	7/00	2 H 0 9 6
7/004	5 0 5	7/004	5 0 5
7/027		7/027	
7/032		7/032	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-145273(P2000-145273)	(71)出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22)出願日	平成12年5月17日(2000. 5. 17)	(72)発明者	藤本 隆史 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(72)発明者	関 典央 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
		(74)代理人	100071825 弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フレキシ印刷版製造用多層感光材料

(57)【要約】

【課題】 十分な酸素遮断性を有し、直接製版処理後に、上部に丸みを生じることがなく、画質に優れ、耐印刷性の良好なフレキシ印刷用感光性印刷版を与える多層感光材料を提供する。

【解決手段】 (A) 支持体層、(B) エラストマー性バインダー、少なくとも1種のモノマー及び非赤外線感応性重合開始剤を含有する感光層、(C) ポリビニルピロリドン及びアルカリ可溶性セルロース誘導体から選ばれる少なくとも1種を含み、現像処理の際に除去可能で、非赤外線に実質上透明なバリアー層及び(D) 皮膜形成性バインダー、赤外線吸収剤及び非赤外線遮蔽物質を含み、赤外線レーザー照射により除去可能なマスク形成層を順次積層したフレキシ印刷版製造用多層感光材料とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 支持体層、(B) エラストマー性バインダー、少なくとも 1 種のモノマー及び非赤外線感応性重合開始剤を含有する感光層、(C) ポリビニルピロリドン及びアルカリ可溶性セルロース誘導体から選ばれる少なくとも 1 種を含み、現像処理の際に除去可能で、非赤外線に実質上透明なバリアー層及び (D) 皮膜形成性バインダー、赤外線吸収剤及び非赤外線遮蔽物質を含み、赤外線レーザー照射により除去可能なマスク形成層を順次積層して成るフレキシ印刷版製造用多層感光材料。

【請求項 2】 バリアー層 (C) がアルカリ可溶性セルロース誘導体と可塑剤とを含む請求項 1 記載のフレキシ印刷版製造用多層感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フレキシ印刷版を製造するために用いられる多層感光材料、特にデジタル情報として入力された画像を赤外線レーザーにより直接描画し、直接製版する際に用いるためのフレキシ印刷版製造用多層感光材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】リソグラフィ技術を利用してフレキシ印刷版を製造する場合、一般に支持体上に感光性樹脂層、酸素遮断層を順次積層した多層感光材料が用いられている。ところで、近年に至り、電子デバイスの発達により、印刷分野においても、原稿や印刷データの入力、編集、校正から製版までをコンピューターで一括管理することが可能になり、デジタルデータから直接印刷版を形成する直接製版法が注目されるようになってきた。

【0003】この直接製版法は、CTP (コンピュータートゥプレート) 法とも呼ばれ、従来のネガフィルムを用いて製版する方法に比べて、デジタルデータから直接製版できるところから、画像の修正が生じた際に、新しいネガチブを作成する必要がなく、デジタル化された画像データをコンピューター上で修正するだけで対応できるため、時間の節約、労力の低減がはかれるという利点がある。

【0004】直接製版法としては、これまで様々な方法が提案されているが、感光性樹脂層を有する印刷版の上にマスク層を設け、マスク層に画像を形成後、画像に基づいて製版する方法が従来のリソグラフィ法の延長として最も利用しやすく、注目されている。

【0005】この従来の印刷版製造において、マスク層をレーザー光により融解除去する方法が最も一般的な方法として知られているが、この方法ではマスク層の融解除去の際に、レーザー光が感光性樹脂層に悪影響を与えることや、融解除去後の感光性樹脂の保護が不完全であるために大気中の酸素によって感光性樹脂層の重合が阻害されるなどの欠点があった。

【0006】そして、フレキシ版となる感光性樹脂層表面の重合反応が大気中酸素に阻害されると、現像後のフレキシ版材の上部のエッジ部が丸みを帯び、印刷によるドットゲインが大きくなるために、フレキシ版材としての性能が低下することになる。

【0007】このような欠点を改善するために、感光性樹脂層中のワックス剤に濃度勾配を与え、製版時の酸素の影響を少なくする方法 (特開昭 62-11851 号公報) が提案されているが、この方法は酸素の遮断性が不十分なため実用的でない。また、感光性樹脂層を大気中の酸素から遮断するためのバリアー層をその表面に設ける方法も提案されているが (特開昭 47-31705 号公報、特開昭 53-69284 号公報)、これまで用いられているバリアー層では、現像後に得られるフレキシ版の形状が不良になるという欠点があった。そのほか、支持体層、感光性フレキシ層、遮断層及び化学線に対して不透明な感赤外線層を順次積層した構造をもつ感光材料を用い、マスク層を赤外線レーザーにより溶融除去してパターンを形成する方法も知られているが (国際特許出願第 94/3838 号公報)、酸素が存在すると紫外線露光を再度行うことが不可能になったり、あるいは露光をより長時間行わなければならないという欠点がある。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来のフレキシ印刷版製造用感光材料のもつ欠点を克服し、十分な酸素遮断性を有し、直接製版処理後に、上部に丸みを生じることがなく、画質に優れ、耐印刷性の良好なフレキシ印刷用感光性印刷版を与える多層感光材料を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、温度や湿度の影響を受けにくく、露光時に感光性樹脂層に接する大気中酸素量を制御して、印刷に適したフレキシ版のレリーフ形状が得られるフレキシ印刷版製造用多層感光材料を開発するために、鋭意研究を重ねた結果、感光層にエラストマー性バインダー、モノマー及び非赤外線感応性重合開始剤を、またマスク形成層に皮膜形成性バインダー、赤外線吸収剤及び非赤外線遮蔽物質をそれぞれ含有させるとともに、バリアー層にポリビニルピロリドン又はアルカリ可溶性セルロース誘導体を含有する、現像処理の際に除去可能で非赤外線に実質上透明な層に形成することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0010】すなわち、本発明は、(A) 支持体層、(B) エラストマー性バインダー、少なくとも 1 種のモノマー及び非赤外線感応性重合開始剤を含有する感光層、(C) ポリビニルピロリドン及びアルカリ可溶性セルロース誘導体から選ばれる少なくとも 1 種を含み、現像処理の際に除去可能で、非赤外線に実質上透明なバ

ヤー層及び (D) 皮膜形成性バインダー、赤外線吸収剤及び非赤外線遮蔽物質を含み、赤外線レーザー照射により除去可能なマスク形成層を順次積層して成るフレキシ印刷版製造用多層感光材料を提供するものである。なお、上記の非赤外線とは、可視光線より波長が短かく、マイクロ波より波長が長い電磁波を意味し、可視光線、紫外線などがこれに含まれる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明感光材料における支持体層 (A) は、これまでフレキシ印刷版用の支持体として用いられている、印刷条件に適した機械的強度、物理的性質を満たす材料、例えば金属シート、プラスチックフィルム、紙及びこれらの複合体などの中から任意に選んで形成させることができる。このような材料の例としては、付加重合ポリマー及び線状縮合ポリマーにより形成されるようなポリマー性フィルム、透明なフォーム及び繊維物、不織布、例えばガラス繊維織物及び鋼、アルミニウムなどの金属が含まれる。支持体は非赤外線に対して透明であることが好ましい。このような支持体としてはポリエチレン又はポリエステルフィルムが挙げられ、特に好ましいのはポリエチレンテレフタレートフィルムである。支持体層は、通常 50～300  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 75～200  $\mu\text{m}$  の厚みのフィルム又はシート状に形成される。この支持体層はまた、必要に応じて、感光性樹脂層との間に薄い粘着促進層を有していてもよい。この粘着促進層としては、例えばアクリル樹脂とポリイソシアネートの混合物からなる層が用いられる。

【0012】次に、支持体 (A) の表面に積層される感光層 (B) は、エラストマー性バインダーと、少なくとも 1 種のモノマーと非赤外線感光性重合開始剤とを含有し、画像形成露光後に、現像液によって洗浄除去されるものであることが必要である。

【0013】上記のエラストマー性バインダーとしては、例えば、スチレン/ブタジエン、スチレン/イソブレン樹脂、ポリブタジエン、ポリイソブレンのようなポリジオレフィンやビニル芳香族化合物/ジオレフィンのランダム共重合体及びブロック共重合体、ジオレフィン/アクリロニトリル共重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/プロピレン/ジオレフィン共重合体、エチレン/アクリル酸共重合体、ジオレフィン/アクリル酸共重合体、ジオレフィン/アクリル酸エステル/アクリル酸共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールとポリエチレングリコールとのグラフト共重合体、両性インターポリマー、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ニトロセルロースなどのセルロース類、エチレンとビニルアセテートとの共重合体、セルロースアセテートブチレート、ポリブチラル、環状ゴム、スチレンとアクリル酸との共重合体、ポリビニルピロリドン、

ポリビニルピロリドンとビニルアセテートとの共重合体などが挙げられる。

【0014】そのほか、水性現像液に可溶又は分散可能なバインダーは、例えば米国特許第 3,458,311 号明細書、同第 4,442,302 号明細書、同第 4,361,640 号明細書、同第 3,794,494 号明細書、同第 4,177,074 号明細書、同第 4,431,723 号明細書、同第 4,517,279 号明細書に開示されているものや、有機溶剤現像液に可溶、膨潤又は分散可能なバインダー、例えば、米国特許第 4,323,636 号明細書、同第 4,430,417 号明細書、同第 4,045,231 号明細書、同第 4,460,675 号明細書及び同第 4,894,315 号明細書に開示されているものも用いることができる。これらのエラストマー性バインダーは、単独で用いてもよいし、また 2 種以上を混合して用いてもよい。

【0015】また、感光性 (B) に含有させるモノマーとしては、曇りのない透明な感光層を形成させるために、併用するエラストマー性バインダーに対し相容性を有するものであることが必要である。このようなモノマーは、フレキシ印刷版を製造するための感光性樹脂として公知であり、例えば米国特許第 4,323,636 号明細書、同第 4,753,865 号明細書、同第 4,726,877 号明細書及び同第 4,894,315 号明細書に開示されているので、これらの中から任意に選んで用いることができる。

【0016】このようなモノマーの例としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ (アクリロイルオキシプロピル) エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマーのようなアクリル酸エステルや対応するメタクリル酸エステル、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリ

スリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネートのようなイタコン酸エステル、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネートなどがある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネートのようなクロトン酸エステル、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレートのようなマレイン酸エステル、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミドのような不飽和カルボン酸アミドなどがある。

【0017】この感光層に含有させるモノマーは、エラストマー性バインダーに対し、質量比で1/20ないし5/1、好ましくは1/10ないし1/1の割合で用いられる。これよりもエラストマー性バインダーの含有量が少ないと、感光層の皮膜性が劣化するし、またこれよりも多くなるとバリヤー層(C)との密着性が低下し、積層したとき空気が混入したり、周囲から剥離するというトラブルをもたらす。

【0018】次に、感光層(B)に含有させる重合開始剤は、非赤外領域の活性線に対し、感応性を有するものでなければならない。また、このものは、赤外線に非感光であることが好ましい。このような重合開始剤の例としては、ベンゾフェノンのような芳香族ケトン類や、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 $\alpha$ -メチロールベンゾインメチルエーテル、 $\alpha$ -メトキシベンゾインメチルエーテル、2, 2-ジエトキシフェニルアセトフェノンなどのベンゾインエーテル類などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせたものを使用することもできる。そのほか、置換及び非置換の多核キノン、例えば、米国特許第4, 460, 675号明細書及び同第4, 894, 315号明細書に開示されているものを用いることもできる。この重合開始剤の含有量は、感光層(B)の全質量に基づき、0.5~50質量%、好ましくは3~35質量%の範囲で選ばれる。

【0019】本発明における、感光層(B)には、所望に応じ、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチ

レングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、2-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテートのような溶剤、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノエチルエーテルのような重合禁止剤、シリコーン系、フッ素系消泡剤、アニオン系、カチオン系又はノニオン系界面活性剤、シリカのようなマッド剤、増感剤、可塑剤、着色剤など感光性組成物に慣用されている添加剤を含ませることができる。

【0020】この感光層(B)を支持体層(A)の上に形成させる方法については、特に制限はなく、フレキシ印刷版製造に際し、支持体上に感光層を積層するのに慣用されている方法の中から任意に選ぶことができる。このような方法としては、例えば、感光層(B)の各成分を所定割合で混合し、適当な溶媒、例えばクロロホルム、テトラクロロエチレン、メチルエチルケトン、トルエンなどに溶解させ、型枠の中に流延して溶剤を蒸発させ、そのまま層形成することができるし、また、溶剤を用いず、ニーダーあるいはロールミルで各成分を混練し、押出機、射出成形機、プレスなどにより所定の厚さの層に成形することができる。この感光層(B)の厚さは、通常0.1~3.0mm、好ましくは0.5~2.0mmの範囲である。

【0021】次に、感光層(B)上に積層するバリヤー層(C)は、非赤外線に実質的に透明であり、感光性樹脂層のための現像溶液に、溶解性、膨潤性、分散性又は浮上性を有し、感光層(B)を大気中の酸素を特定の範囲で遮断しうるものであることが必要である。そして、このバリヤー層(C)は、マスク形成層(D)を赤外線レーザー照射により除去する際に、感光層(B)を保護するとともに、感光層(B)とマスク形成層(D)との間の成分移動を防止する役割を果たすものである。このバリヤー層(C)は、ポリビニルピロリドン及びアルカリ可溶性セルロース誘導体の中から選ばれる少なくとも1種の樹脂成分を含有することが必要であって、これによって酸素透過量を制御することができる。

【0022】そして、本発明においては、このバリヤー層を $4 \times 10^{-19} \sim 4 \times 10^{-13} \text{ l} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-18} \sim 9 \times 10^{-14} \text{ l} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ の酸素透過係数をもつ材料で形成することが必要であり、これはポリビニルピロリドン又はアルカリ可溶性セルロース誘導体を用いることによって達成することができる。酸素透過係数が $4 \times 10^{-19} \text{ l} \cdot \text{m} / \text{m}^2$

・s・Paより小さい場合には、断面のレリーフ下部の形状が丸い形状となり、十分な深度が得られず、また酸素透過係数が $4 \times 10^{-13} \text{ l} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ より大きい場合、大気中酸素による重合阻害によりレリーフ上部のエッジが丸みを帯び、ドットゲインが増え、画質が低下する。

【0023】通常、大気酸素雰囲気下での露光では版表面の重合反応が進行しにくい。ため、現像後、レリーフ上部のエッジ部が丸みを帯び、印刷によるドットゲインが大きくなる。しかるに、酸素透過係数 $1 \times 10^{-18} \sim 9 \times 10^{-14} \text{ l} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ である材料をバリアー層として用いると、現像後のレリーフ上部のエッジ部は約 $90^\circ$ となり、印刷によるドットゲインを最小限に抑えることができる。これには、特にポリビニルピロリドンや酸素透過係数が $6.71 \times 10^{-16}$ であるセルロースから得られるアルカリ可溶性セルロース誘導体を材料として用いる。

【0024】このようなバリアー層を用いることにより、現像後のレリーフ上部のエッジ部は約 $90^\circ$ となり、印刷によるドットゲインを最小限に抑えることができることにより、画質に優れ、デジタル製版システム及び通常の印刷製版システムにより形成された版材に比べ、レリーフ下部の角度がより大きな形状になる。換言すれば、版材の裾が大きくなり、このため、耐印刷性が向上する。このように、このバリアー層を用いることで、より印刷に適するレリーフ形状をもつフレキソ印刷用感光性印刷版を提供することが可能になる。また、これらから選ばれる重合体の中でも特にアルカリ可溶性セルロース誘導体は、感光層(B)及びマスク形成層

(D)との接着性がよく、(D)層上にカバーシートを設けていた場合にカバーシートを除去する時の他層の剥離を防ぐことができる。

【0025】このバリアー層(C)には、さらに所望に応じ、塗膜性を調節するために、可塑剤や界面活性剤を含有することができる。すなわち、可塑剤を含有させることで多層感光材料を曲げたり、たわめるときに生じるしわの発生を抑制することができる。しわが生じるとフレキソ版に傷が残る、画質低下の原因となる。特に樹脂成分としてアルカリ可溶性セルロース誘導体を用いた場合に効果的である。

【0026】前記可塑剤としては、例えばトリフェニルホスファイト、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、エチレングリコールジベンゾエート、グリセリルカーボネート、ポリエチレングリコール、トリブチルケートやウレタン系オリゴマーなどが挙げられ、界面活性剤としては、フッ化系界面活性剤が挙げられる。

【0027】このバリアー層(C)は、酸素の透過量を調整するために十分に厚くする必要があるが、同時に感光層に対する感光性の阻害効果を最小限にするために十

分に薄くする必要がある。このため、前記酸素透過係数を有するバリアー層(C)の厚さは、一般に $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内で選ばれる。

【0028】このバリアー層(C)を形成する際に用いる溶媒としては、隣接する感光層(B)やマスク形成層(D)を侵したり、溶解したりしないものであればよく、特に制限はない。このような溶媒としては、例えばジオキサン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルプロピルケトン、シクロヘキサノンのようなケトン類、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチルのようなエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミドのようなアミド類が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。そのほか、水とアルコールの混合溶媒を用いてもよい。このようなアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキシルアルコール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどがある。

【0029】バリアー層(C)は、上記の樹脂溶液をホイラー、ロールコーター、リバースコーター、静電塗装機、スピンコーター、バーコーターなどの装置を用い、感光層(B)又はマスク形成層(D)上にコーティング又はラミネーションすることにより形成される。

【0030】次に、バリアー層(C)の上に積層するマスク形成層(D)は、皮膜形成性バインダーと、赤外線吸収剤及び非赤外線の遮蔽物質を含み、赤外線レーザーで切除可能なものである。ここで用いる皮膜形成性バインダーとしては、有機溶媒に可溶であって、これを含む溶液を平面上に塗布し、乾燥したのちに皮膜を形成するものであり、かつ赤外線レーザーを照射したときに、赤外線吸収剤により発生する熱によって溶融除去されるものであることが必要である。

【0031】このような皮膜形成性バインダーとしては、例えばビニルポリマー類、未加硫ゴム、ポリオキシド類(ポリエーテル類)、セルロース系ポリマー類、ポリエステル類、ポリウレタン類、ポリアミド類、ポリイミド類、ポリカーボネート類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。この皮膜形成性バインダーは単独で用いてもよいし、また2種以上のポリマーを混合して使用してもよい。好ましい皮膜形成性バインダーは、ポリアミド、ポリビニルアルコール、セルロース系ポリマー、特にアルキルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロース、エチレンとビニルアセテートのコポリマー、セルロースアセートブチレート、ポリブチラー

ル、環状ゴム及びこれらの混合物などである。

【0032】このマスク形成層(D)には、赤外線吸収剤が含有されていなければならない。この赤外線吸収剤は、赤外線レーザー光を照射したときに、これを吸収して発熱し、皮膜形成性バインダーを融解除去する役割を果たすものである。赤外線吸収剤としては、赤外線レーザー光を吸収するものであれば特に限定されるものではなく、例えばカーボンブラック、アニリンブラック、シアニンブラックなどの黒色顔料や、フタロシアニン、ナフトロシアニン系の緑色顔料や、グラファイト、鉄粉、ジ

アミン系金属錯体、ジチオール系金属錯体、フェノールチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、結晶水含有無機化合物、硫酸銅、硫化クロム、ケイ酸塩化合物や酸化クロム、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化タングステンなどの金属酸化物や、これらの金属の水酸化物、硫酸塩、さらに、ビスマス、鉄、マグネシウム、アルミニウムの金属粉などが用いられる。

【0033】これらの中でも、光熱変換率、経済性及び取扱性の面から、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックは粒径が10～100nmの広い範囲で

【0034】これら染料としては、700～20,000nmの範囲に極大吸収波長を有するものであればいずれの染料も使用できるが、好ましい染料としては、シアニン系、フタロシアニン系、フタロシアニン金属錯体系、ナフトロシアニン系、ナフトロシアニン金属錯体系、ジチオール金属錯体系、ナフトキノ系、アントラキノ系、インドフェノール系、インドアニリン系、ピリリウム系、チオピリリウム系、スクワリリウム系、クロコニウム系、ジフェニルメタン系、トリフェニルメタン系、トリフェニルメタンフタリド系、トリアリルメタン系、フェノチアジン系、フェノキサジン系、フルオラン系、チオフルオラン系、キサントン系、インドリルフタリド系、スピロピラン系、アザフタリド系、クロメノピラゾール系、ロイコオーラミン系、ローダミンラクタム系、キナゾリン系、ジアザキサントン系、ビスラクトン系、フルオレノン系、モノアゾ系、ケトンイミン系、ジアゾ系、ポリメチン系、オキサジン系、ニグロシン系、ビスアゾ系、ビスアゾスチルベン系、ビスアゾオキサジアゾール系、ビスアゾフルオレノン系、ビスアゾヒドロキシベリリオン系、アゾクロム錯塩系、トリスアゾトリフェニルアミン系、チオインジゴ系、ペリレン系、ニトロソ系、1:2型金属錯塩系、分子間型CT系、キノリン系、キノフタロン系、フルギド系の酸性染料、塩基性染料、色素、油溶性染料や、トリフェニルメタン系ロイコ色素、カチオン染料、アゾ系分散染料、ベンゾチオ

ピラン系スピロピラン、3,9-ジプロモアントアントロン、インダンスロン、フェノールフタレイン、スルホフタレイン、エチルバイオレット、メチルオレンジ、フルオレッセイン、メチルビオロゲン、メチレンブルー、ジムロスベタインなどがある。

【0035】これらの中でも、最大吸収波長が750～2,000nmの範囲にある、シアニン系染料、アズレニウム系染料、スクアリリウム系染料、クロコニウム系染料、アゾ系分散染料、ビスアゾスチルベン系染料、ナフトキノ系染料、アントラキノ系染料、ペリレン系染料、フタロシアニン系染料、ナフトロシアニン金属錯体系染料、ポリメチン系染料、ジチオールニッケル錯体系染料、インドアニリン金属錯体系染料、分子間型CT染料、ベンゾチオピラン系スピロピラン、ニグロシン染料などが好適である。

【0036】これらの赤外線吸収剤は、単独でも感度の向上効果はあるが、2種以上を併用して用いることによって、さらに感度を向上させることもできるので好ましい。また、吸収波長の異なる2種以上の赤外線吸収剤を併用することにより、2種以上の発信波長の異なるレーザーに対応しうるようにすることもできる。この赤外線吸収剤の含有量は、赤外線吸収に関して効果的であればどのような量でも差つかえないが、バインダー樹脂100質量部に基づき、0.001～10質量部が好ましく、より好ましくは0.05～5質量部である。0.001質量部よりも少ない場合にはレーザー光に対する感度の向上効果がみられず、10質量部よりも多い場合には、皮膜柔軟性が低下する。

【0037】非赤外線遮蔽物質としては、可視光、紫外線を反射又は吸収するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、紫外線吸収剤、可視光吸収剤、暗色の無機顔料及びこれらの組合せが挙げられる。好ましい非赤外線遮蔽物質としてはカーボンブラック、グラファイトが挙げられる。特にカーボンブラック、グラファイトは非赤外線遮蔽物質としての機能と、赤外線吸収剤としての機能の両方を果たすので好ましい。同様な機能金属や合金でもみられるが、経済性、取り扱いの面からカーボンブラック、グラファイトが特に好適に用いられる。

【0038】これらの非赤外線遮蔽物質は、マスク形成層(D)が所定の光学濃度、2.0以上の光学濃度となるように添加することが好ましい。この非赤外線遮蔽物質の含有量は、非赤外線の遮蔽に関して効果的な量であればよく、皮膜形成性バインダー樹脂100質量部に基づき、5～40質量部、好ましくは15～25質量部である。5質量部よりも少ない場合には、非赤外線の遮蔽効果が得られず、40質量部よりも多い場合には皮膜柔軟性が低下する。これら赤外線吸収剤と非赤外線の遮蔽物質として同一物質を用いる場合は、皮膜形成性バインダー樹脂100質量部に基づき、10～30質量部が好

ましい。

【0039】本発明においては、マスク形成層(D)には、所望に応じレベリング剤、界面活性剤、分散剤、可塑剤、接着性改良剤、塗布助剤などを添加することができる。可塑剤は、本発明の多層感光材料を曲げたり、たわめたりしたときのしわの発生を抑制するために添加するものである。この可塑剤としては、例えばトリフェニルホスファイト、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、エチレングリコールジベンゾエート、グリセリルカーボネート、ポリエチレングリコール、トリブチルケエートやウレタン系オリゴマーなどが挙げらる。また、界面活性剤としては、フッ化系界面活性剤が好ましい。

【0040】マスク形成層(D)は、赤外線レーザー光に露光したときに速やかに実質的に除去されるように十分に薄くなければならないし、またマスク形成後に非赤外線を効果的に遮断できるように非赤外線に対して十分に不透明でなければならない。このマスク形成層(D)の厚さとしては、一般に0.05~20 $\mu$ m、好ましくは0.1~10 $\mu$ mの範囲内で選ばれる。

【0041】本発明の多層感光材料においては、バリアー層(C)の樹脂成分としてアルカリ可溶性セルロース誘導体を用い、マスク形成層(D)の皮膜形成性バインダーとして、これとは相容性を有しないアルカリ可溶性セルロース誘導体を用いるのが好ましい。

【0042】本発明におけるマスク形成層(D)は、皮膜形成性バインダーと、赤外線吸収剤及び非赤外線遮蔽物質を含む溶液を常法に従い塗布することによって形成しうる。マスク形成層(D)を形成するための好ましい方法としては、適当な溶剤を用いて皮膜形成性バインダーを溶解し、そこに赤外線吸収剤及び非赤外線遮蔽物質を分散させた後に、場合により設けるカバーシート

(E)上にコーティングし、前述の方法でバリアー層(C)を形成したのち、このカバーシート(E)を感光層(B)上にラミネート又はプレス圧着して作成する方法などが有効である。特に、この方法はカーボンブラック又はグラファイトを赤外線吸収剤及び非赤外線遮蔽物質として用いた場合に有効である。

【0043】本発明感光材料においては、通常のフレキシ印刷版製造用感光材料の場合と同じように、所望に応じマスク形成層(D)の上にカバーシート(E)を被覆することができる。このカバーシート(E)としては、特に制限はないが、多層感光材料の保護に必要とされる性能を満たす、通常フレキシ印刷に用いられる公知の金属、プラスチックフィルム、紙及びこれらの複合体の中から任意に選んで使用できる。これらには、付加重合ポリマー及び線状縮合ポリマーにより形成されるようなポリマー性フィルム、透明なフォーム及び織物、不織布及びスチール、アルミなどの金属が含まれる。好ましくは、ポリエチレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポ

リプロピレンフィルムあるいはこれらのフィルムを積層したものである。カバーシート(E)は通常20~200 $\mu$ mの厚みのフィルムとして用いられる。これらは

(D)層を保護する目的で存在するものであり、赤外線レーザーで描画される前には除去される。このカバーシートはまた、必要に応じて(D)層との間を剥離層で被覆されていてもよい。

【0044】本発明の多層感光材料は、一般に、まず支持体(A)上に感光層(B)を調製し、次いでコーティング又はラミネーション技術により、バリアー層

(C)、マスク形成層(D)を形成することによって製造される。マスク形成層(D)は、一般にカバーシート(E)上に皮膜形成性バインダー、赤外線吸収剤及び非赤外線遮蔽物質その他必要な成分を含む溶液を塗布することにより形成される。この際、マスク形成層(D)はスプレーコーティングを含む任意の公知のコーティング技術を使用して塗布することができる。また、真空蒸着又はスパッタリングにより塗布することもできる。このマスク形成層(D)は、バリアー層(C)の上に塗布することによっても形成することができる。

【0045】バリアー層(C)は、マスク形成層(D)と同様、任意の公知の方法で、スプレーコーティング、真空蒸着又はスパッタリングを含む任意のコーティング技術を使用して形成することができる。バリアー層

(C)は一時的なカバーシート(E)上、感光層(B)上又はマスク形成層(D)上に塗布することで形成することができる。そして、最後に、それぞれの層を重ね合わせ、適度の圧力で押圧して製造される。あるいは、すべての層を支持体(A)又はカバーシート(E)上で形成することもできる。

【0046】本発明多層感光材料は、(1)マスク形成層(D)を赤外線レーザー光により選択的に除去し、マスクを形成する工程、(2)感光層(B)を前記マスクを介して非赤外線で全面露光してマスク画像に基づく潜像画像を形成する工程、(3)前記工程(2)の製品を1種類以上の現像液で処理し、印刷版材画像を形成する工程を経て、フレキシ印刷版を製造することができる。

【0047】本発明では、マスク形成層(D)を露光するために使用される赤外線レーザー光として、波長が750~2000nmのものを使用することができる。すなわち、アルゴンイオン、クリプトンイオン、ヘリウムネオン、ヘリウムカドミウム、ルビー、ガラス、チタン、サファイア、色素、窒素、金属蒸気、半導体、YAGなどの各種レーザーから必要な条件に適したものをを用いることができる。これらの中でも、このタイプの赤外線レーザーとしては、750~880nmの半導体レーザーや1060nmのNd-YAGレーザーが好適に用いられる。これら赤外線レーザーの発生ユニットは、駆動系ユニットとともにコンピューターで制御されており、感光層(B)上のマスク形成層(D)を選択的に露



光することにより、デジタル化された画像情報をフレキシ印刷版用感光材料に付与することができる。

【0048】上記感光層(B)に照射する非赤外線としては、赤外線より波長が短い電磁波、好ましくは波長150～600nmの電磁波、さらに好ましくは、波長300～400nmの電磁波がよい。この非赤外線の光源としては、高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプなどが挙げられる。露光後のレリーフ像を現像時の未硬化部の洗い出しに対して、より安定にするために、支持体の側からも全面露光を行ってもよい。

【0049】また、現像に用いられる現像液としては、感光層を溶解する性質をもつものであれば、有機溶液、水、水性又は半水性溶液のいずれであってもよい。現像液の選択は、除去されるべき樹脂の化学的性質に依存する。適当な有機溶媒現像液としては芳香族又は脂肪族炭化水素及び脂肪族又は芳香族ハロ炭化水素溶媒又はそれらの溶媒と適当なアルコールとの混合物が挙げられる。適当な半水性現像液は、通常、水と水に混和しうる有機溶媒及びアルカリ性材料を含有している。適当な水性現像液は、通常、水とアルカリ性材料とを含有している。例えば、ヘプチルアセテート、3-メトキシブチルアセテートなどのエステル類、石油留分、トルエン、デカリンなどの炭化水素類、テトラクロロエチレンなどの塩素系溶剤、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニアなどの水溶液が使用される。また、これらの溶剤にプロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコールなどのアルコール類を混合したものを用いることも可能であり、洗い出しは、浸漬、ノズルからの噴射、ブラシによるブラッシングを含む任意の方法で行われる。

【0050】特に別様に指示しない限り、フレキシ印刷版製造用多層感光材料又はフレキシ印刷版という用語は、フレキシ印刷に適した任意の形態のプレート又は構成体を包含し、平坦シート形状及び継ぎ目無し連続形状を含むが、これらに限定されない。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、大気中の酸素透過量を制御し、現像後のフレキシ印刷版の形状を改善することができる。したがって、印刷版上部の角が立ち、画質に優れ、耐印刷性が向上したフレキシ印刷版を得ることができる。

【0052】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0053】参考例1

ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレートシクロヘキサノンに溶解し、5質量%の均一な溶液を調製した。次に、この溶液に可塑剤(東亜合成社

製、商品名「M-1310」)1.5gを加え、かきまぜて均一にしたのち、固形分濃度40質量%のカーボンブラック(御国色素社製、商品名「MH1ブラック#217」)1.25gを加え、かきまぜることによって、マスク形成用の均一なカーボンブラック含有樹脂塗布液(D1溶液)を調製した。

【0054】参考例2

ナイロン(ヘンケル白水社製、商品名「マクロメルト6900」)をシクロヘキサノンに溶解して濃度5質量%の均一な溶液を調製した。次に、この溶液に、参考例1で用いたのと同じカーボンブラック1.25gを加え、かきまぜることによって、マスク層形成用の均一なカーボンブラック含有樹脂塗布液(D2溶液)を調製した。

【0055】参考例3

ポリエステル(東洋紡社製、商品名「バイロン200」)をシクロヘキサノンに溶解して濃度5質量%の均一な溶液を調製した。次に、この溶液に、参考例1で用いたのと同じカーボンブラック1.25gを加え、かきまぜることによって、マスク層形成用の均一なカーボンブラック含有樹脂塗布液(D3溶液)を調製した。

【0056】参考例4

ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート(信越化学社製、商品名「AS-L」)を、イソプロピルアルコールと3-メチル-3-メトキシブチルアルコールの等量混合物に溶解し、濃度5質量%の均一な溶液を調製した。次に、この溶液50gに可塑剤(東亜合成社製、商品名「M-1310」)1.5gを加え、かきまぜることにより、バリアー層形成用塗布液(C1溶液)を調製した。

【0057】参考例5

参考例4における可塑剤「M-1310」の代りに、可塑剤(新中村化学社製、商品名「U-340A」)を用い、他は参考例4と同様にして、バリアー層形成用塗布液(C2溶液)を調製した。

【0058】参考例6

ポリビニルピロリドン(BASF社製、商品名「ルビスコールK-90」)を、水とイソプロピルアルコールとの体積比8:2の混合溶媒に溶解し、濃度5質量%の均一な溶液からなるバリアー層形成用塗布液(C3溶液)を調製した。

【0059】参考例7

ポリビニルアルコール(クラレ社製、商品名「PVA40.5」)を、水とイソプロピルアルコールの体積比8:2の混合溶媒に溶解し、濃度5質量%の均一な溶液からなるバリアー層形成用塗布液(C4溶液)を調製した。

【0060】参考例8

ポリエステル(東洋紡社製、商品名「バイロン200」)を、酢酸エチルに溶解し、濃度5質量%の均一な溶液からなるバリアー層形成用塗布液(C5溶液)を調製した。

## 【0061】参考例9

質量平均分子量240,000のスチレン-ブタジエン共重合体（JSRシェラエラストマー社製、商品名「D-1155」）100質量部、質量平均分子量1000の液状1,2-ポリブタジエン（日ソー社製、商品名「ニッソーPB-1000」）70質量部、トリメチロールプロパントリアクリレート10質量部、メトキシフェニルアセトン3質量部、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキソトルエン0.05質量部、染料（オリエント化学社製、商品名「オイルブルー#503」）0.002質量部及びテトラヒドロフラン0.2質量部を混合して感光層形成用塗布液（B<sub>1</sub>溶液）を調製した。

## 【0062】実施例1～9、比較例1,2

参考例1～3で得たマスク形成用塗布液D<sub>1</sub>～D<sub>3</sub>を、厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムからなるカバーシート上に塗布し、70℃で5分間乾燥して、膜厚2.5μmの塗膜を形成させたのち、赤外線レーザーによる昇華処理を施し、露光部が非赤外線を通過し、未露光部が非赤外線を遮蔽するマスク層を形成させた。この層を分光光度計U-2000（日立製作所製）で測定したときの波長370nmによる光学濃度は2.5であった。

【0063】次に、このようにして得たマスク層上に、参考例4～8で得たバリアー層形成用塗布液C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>を塗布し、100℃で5分間乾燥することにより、膜厚2.5μmのバリアー層を形成させた。別に、参考例9で得た感光層形成用塗布液（B<sub>1</sub>）を、高粘度用ポンプで押出機に圧入し、押出機内で混練しながら、T型ダイスから1.7mmの厚さでポリエチレンテレフタレートシート支持体上に押し出した。

【0064】次に、このようにして得たカバーシート、マスク層、バリアー層の三層フィルムを感光層に圧着ローラーを使用してラミネートし、フレキシ印刷版用感光材料を製造した。感光層支持体側から75mJ/cm<sup>2</sup>のバック露光を行ったのち、このフレキシ印刷版用感光

材料のカバーシートを剥離し、レーザー書き込み装置の円周850mmのドラムに固定し、150rpmで回転させ、100mWのエネルギーの半導体レーザーを用いて解像度100line/mmになるようにレーザーを照射し、マスク層を選択的に昇華させた。マスク層の昇華を終えた感光材料をPOLIMERO EXPOSURE UNIT XL上で370nmに中心波長を有する紫外線蛍光灯10Rランプを用いて、感光層側から2500mJ/cm<sup>2</sup>のメイン露光を行った。

【0065】次に、石油系現像液FDO-S（東京応化工業社製）を現像液として、PRO-1006現像機（東京応化工業社製）を用い、液温25℃で4分間現像を行ったところ、版面への再付着などの現像残さなどが認められず、現像液に対して良好な現像性が認められた。現像後、55℃で40分間乾燥したのち、250nmに中心波長を有する紫外線蛍光灯ランプを用いて後処理、POLIMERO EXPOSURE UNIT XLを用いて後露光を行い、フレキシ印刷版を得た。また、このようにして得たフレキシ印刷版の版材上部の形状及び耐印刷性の評価の結果を表1に示す。なお、表中のPETはポリエチレンテレフタレートを意味する。

【0066】なお、これらの評価基準は以下のとおりである。

## （1）版材上部の形状

- ◎：上部角部の形状が非常に良好である。
- ：上部角部の形状が良好である。
- △：上部角部がやや丸くなっている。
- ×：上部角部が丸くなっている。

## （2）耐印刷性

- ◎：1万刷以上印刷可能。
- ：5千刷以上印刷可能。
- △：1千刷以上印刷可能。
- ×：1千刷未満で印刷不能。

## 【0067】

## 【表1】

例		感 光 材 料 の 構 成				物 性	
		支持体層	感光層	バリヤー層	マスク形成層	版材上部の形状	耐印刷性
実施例	1	P E T	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	◎	◎
	2	P E T	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	◎	◎
	3	P E T	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>3</sub>	◎	◎
	4	P E T	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	◎	◎
	5	P E T	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	◎	◎
	6	P E T	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	◎	◎
	7	P E T	B <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	○	○
	8	P E T	B <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>2</sub>	○	○
	9	P E T	B <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>	○	○
比較例	1	P E T	B <sub>1</sub>	C <sub>4</sub>	D <sub>1</sub>	×	×
	2	P E T	B <sub>1</sub>	C <sub>5</sub>	D <sub>1</sub>	△	△

## 【手続補正書】

【提出日】平成13年6月8日(2001. 6. 8)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0016】このようなモノマーの例としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3 - ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4 - シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリトリールジアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ジペンタエリトリールジアクリレート、ジペンタエリトリールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマーのようなアクリル酸エステルや対応するメタクリル酸エステ

ル、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3 - ブタンジオールジイタコネート、1, 4 - ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリトリールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネートのようなイタコン酸エステル、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリトリールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリトリールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネートのようなクロトン酸エステル、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリトリールジマレート、ソルビトールテトラマレートのようなマレイン酸エステル、メチレンビス - アクリルアミド、メチレンビス - メタクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビス - アクリルアミド、1, 6 - ヘキサメチレンビス - メタクリルアミド、ジエチレントリアミノトリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミドのような不飽和カルボン酸アミドなどがある。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0026】前記可塑剤としては、例えばトリフェニルホスファイト、ジメチルフタレート、ジェチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、エチレングリコールジベンゾエート、グリセリルカーボネート、ポリエチレングリコール、トリブチルシトレートやウレタン系オリゴマーなどが挙げられ、界面活性剤としては、フッ化系界面活性剤が挙げられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】本発明においては、マスク形成層(D)には、所望に応じレベリング剤、界面活性剤、分散剤、可塑剤、接着性改良剤、塗布助剤などを添加することができる。可塑剤は、本発明の多層感光材料を曲げたり、たわめたりしたときのしわの発生を抑制するために添加するものである。この可塑剤としては、例えばトリフェニルホスファイト、ジメチルフタレート、ジェチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、エチレングリコールジベンゾエート、グリセリルカーボネート、ポリエチレングリコール、トリブチルシトレートやウレタン系オリゴマーなどが挙げられる。また、界面活性剤としては、フッ化系界面活性剤が好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】また、現像に用いられる現像液としては、感光層を溶解する性質をもつものであれば、有機溶液、水、水性又は半水性溶液のいずれであってもよい。現像液の選択は、除去されるべき樹脂の化学的性質に依存する。適当な有機溶媒現像液としては芳香族又は脂肪族炭化水素及び脂肪族又は芳香族ハロ炭化水素溶媒又はそれらの溶媒と適当なアルコールとの混合物が挙げられる。適当な半水性現像液は、通常、水と水に混和しうる有機溶媒及びアルカリ性材料を含有している。適当な水性現像液は、通常、水とアルカリ性材料とを含有している。例えば、ヘプチルアセテート、3-メトキシブチルアセテートなどのエステル類、石油留分、トルエン、デカリンなどの炭化水素類、テトラクロロエチレンなどの塩素系溶剤、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニアなどの水溶液が使用される。また、これらの溶剤にプロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコールなどのアルコール類を混合したものを用いることも可能であり、洗い出しは、浸漬、ノズルからの噴射、ブラシによるブラッシングを含む任意の方法で行われる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G03F 7/11

識別記号

F I

G03F 7/11

7-コード(参考)

(72)発明者 高木 利哉

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72)発明者 大田 勝行

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA03 AA04 AA12 AB02 AC01  
AC08 AD01 AD03 BC13 BC31  
BC34 BC43 CA41 CB06 CB11  
CB19 CB23 CC12 CC13 DA03  
DA04 DA14 DA40 FA10 FA30  
2H096 AA02 BA05 BA16 CA16 CA20  
EA04 EA23 GA45 HA03 KA04  
KA06 KA08 KA16 LA02